

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 9-95627

Date of Laid-Open: April 8, 1997

Application No. 7-276389

Filing date: September 29, 1995

Applicant: Shinto Paint Co., Ltd.

Inventors: Kazuki Takaya

Title of the Invention:

A coating agent for forming a metal oxide film

Claims :

1. A coating agent for forming a metal oxide film, comprising,
an organic acid metal salt containing an alkaline earth metal or a rare earth metal, a solvent, and an additive comprising an organic substance,
wherein the solvent comprises a polyhydric alcohol acetate derivative, and
wherein the metal oxide film is formed by the coating and heat decomposing method.
2. A coating agent for forming a metal oxide film of claim 1, wherein the organic acid metal salt is a combination of at least one organic acid metal salt containing Mg, Ba, or Sr and at least one organic acid metal salt containing Ca or a rare earth metal.

Page 2, left column, lines 15 to 18

[Field of the invention]

The present invention relates to a coating agent for forming a metal oxide film (hereinafter may be referred to as coating agent), by which a transparent dielectric protecting film used for color plasma display panel can be formed by the coating and heat-decomposing method.

Page 3 left column, line 21 to right column line 6

[0013] The organic acid forming the organic acid metal salt used for the coating agent of the present invention is not limited as far as the resulting organic acid metal salt is soluble in organic solvents. Examples of the organic acid include caproic acid, caprylic acid, capric acid, octylic acid, cecanoic acid, neodecanoic acid, neoheptanoic acid, neononanoic acid, n-heptanoic acid, naphthenic acid, tall oil fatty acid, and the like. An organic acid metal salt obtained by a reaction employing the above-mentioned organic acid alone or in combination is preferred. But, an organic acid having a carbon number of 6 or less such as acetic acid or propionic acid can be employed if the organic acid is used in combination with that having a carbon number of 7 or more such as propionic acid. An organic acid metal salt derived from an organic acid having a carbon number of 6 or less has poor solubility in solvents, so that the metal salt cannot be employed alone. However, such a metal salt can be used in combination with another organic acid metal salt in an amount so that the metal salt derived from the organic acid having a carbon number of 6 or less can be dissolved in the other organic acid metal salt.

[0014] Examples of the solvent that can be used in the present invention include a polyhydric alcohol acetate derivative such as diethylene glycol monobutyl ether acetate, diethylene glycol

monoethyl ether acetate, diethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoacetate, diethylene glycol monoacetate, glycerol monoacetate, propylene glycol methyl ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, and the like. In addition to the above-mentioned polyhydric alcohol acetate derivative, a solvent can be employed in which an organic acid metal salt can be dissolved when the solvent is used in combination with the polyhydric alcohol acetate derivative. Examples of such a solvent include xylene, toluene, isopropyl alcohol, methyl isobutyl ketone, butyl acetate, diethylene glycol monobutyl ether, mineral spirit, and the like, and these solvent can be preferably used in combination of two or more.

[0015] Examples of the additive comprising an organic substance include ethyl cellulose, cellulose nitrate, acrylic resins, and the like, and these compounds are employed as a viscosity improver.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-95627

(43) 公開日 平成9年(1997)4月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 1/00	P C J		C 0 9 D 1/00	P C J
C 0 3 C 17/27			C 0 3 C 17/27	
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	F
11/02			11/02	B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-276389

(22) 出願日 平成7年(1995)9月29日

(71) 出願人 000192844

神東塗料株式会社

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号

(72) 発明者 高谷 和樹

兵庫県尼崎市南塚口町6丁目10番73号 神

東塗料株式会社内

(54) 【発明の名称】 金属酸化物薄膜形成用コーティング剤

(57) 【要約】

【目的】 塗布熱分解により、金属酸化物薄膜を誘電体に形成する有機酸金属塩と、それを溶解する溶剤及び有機物からなる添加剤とを含有するコーティング剤において、塗布し易く、PDPのパネル特性として、実用上望ましい透明性と膜厚を有する、誘電体保護膜を形成出来るコーティング剤を提供する。

【構成】 アルカリ土類金属、及び又は稀土類金属の有機酸金属塩、溶剤及び有機物からなる添加剤を含有する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤であって、溶剤として多価アルコール酢酸誘導体を含有することを特徴とする、塗布熱分解法により金属酸化物薄膜を形成する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ土類金属、及び又は稀土類金属の有機酸金属塩、溶剤及び有機物からなる添加剤を含有する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤であって、溶剤として多価アルコール酢酸誘導体を含有することを特徴とする塗布熱分解法により金属酸化物薄膜を形成する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤。

【請求項2】 有機酸金属塩としてMg、Ba、Srの有機酸金属塩単独、又は2種類以上の混合物に、Caまたは稀土類金属の有機酸金属塩1種類又は2種類以上を併用することを特徴とする請求項1記載の金属酸化物薄膜形成用コーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラープラズマディスプレイパネルの透明な誘電体保護膜を、塗布熱分解法により形成するための、金属酸化物薄膜形成用コーティング剤（以下、コーティング剤）に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、AC型のプラズマディスプレイパネル（以下、PDP）において、放電電極の保護、及び放電開始電圧及び放電維持電圧を低減のため、アルカリ土類金属酸化物からなる誘電体保護膜で電極を覆うことが行われている。

【0003】フルカラーAC型面放電反射型PDPの誘電体保護膜は前面ガラスに形成されるため、特に透明性と電気特性の優れたものが必要である。そのためその保護膜は蒸着法で形成されているが、高価で複雑な設備が必要であり、さらに生産性が悪いため経済的な問題がある。

【0004】そのため高価で複雑な装置の必要がなく、しかも簡単な工程で誘電体保護膜を形成できる方法として塗布熱分解法があり、具体例としては例えば有機溶剤に可溶なアルカリ土類金属化合物を含有する、透明皮膜形成用ペースト（特開昭58-135155号公報）、アルカリ土類金属含有有機化合物を誘電体に塗布熱分解して金属酸化物から成る保護層を形成する、誘電体保護層の形成方法（特開平6-162920号公報）、誘電体層にMgなどの金属アルコキシドを塗布熱分解し、金属酸化物保護膜を被覆したPDP（特開平6-220372号公報）、アルカリ金属酸化物粒子と、Al、Si、Ti、Zrなど金属有機化合物からなる誘電体保護剤（特開平6-316671号公報）、AC型PDPの陰極及び誘電体層を金属酸化物保護膜で被覆するようにしたPDP（特開平7-14516号公報）など多数が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述した従来技術において、アルカリ土類金属の有機酸金属塩、或いは金属アルコキシドを誘電体保護膜前駆体に用いた

場合、金属酸化物薄膜を形成することが可能であるが、形成された均一で透明な膜の膜厚は0.3μm以下であり、その膜は誘電体との付着性が悪い。また膜厚を0.3μm以上にすると不均一で不透明な膜を形成するため実用上問題がある。

【0006】本発明の目的は、塗布熱分解法により、金属酸化物薄膜を誘電体に形成する、有機金属酸金属塩と、それを溶解する溶剤及び有機物からなる添加剤とを含有するコーティング剤において、塗布し易く、PDPのパネル特性として、実用上望ましい透明性と膜厚を有する、誘電体保護膜を形成できるコーティング剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は目的を達成するため、アルカリ土類金属及び又は稀土類金属の有機酸塩を溶解する溶剤として、多価アルコール酢酸誘導体を他の溶剤と共に用いたとき、スクリーン印刷、スピンコート、ディッピング、或いはスプレイなどの方法で塗布し易く、塗布乾燥後、350～600℃で焼成することにより、PDPのパネル特性として、実用上望ましい透明性と膜厚を有する、誘電体保護膜を形成できることを見いだしたものである。

【0008】すなわち本発明は、アルカリ土類金属、及び又は稀土類金属の有機酸金属塩、溶剤及び有機物からなる添加剤を含有する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤であって、溶剤として多価アルコール酢酸誘導体を含有することを特徴とする塗布熱分解法により金属酸化物薄膜を形成する金属酸化物薄膜形成用コーティング剤である。

【0009】本発明によれば、有機酸金属塩、溶剤及び添加剤はそれぞれ有機物であり、これら有機成分はコーティング剤を塗布乾燥、或いは焼成させた際に気化或いは熱分解して雰囲気中へと散逸する。従ってコーティング剤の塗布乾燥及び焼成により金属と有機成分とに分解し、その後の加熱による酸化で光透過率の高い透明な金属酸化物薄膜が形成される。

【0010】本発明におけるアルカリ土類金属及び又は稀土類金属の有機酸金属塩は、これらのみの溶剤に限定されないが、例えばキシレン、トルエン、イソプロピルアルコール、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ミネラルスピリット、シクロヘキサン、シクロヘキサノンなどの溶剤を、単独或いは複数のものを併用して溶解することが可能であり、その溶液と増粘剤や希釈溶剤を組み合わせることで塗布し易いコーティング剤とし、塗布乾燥後350～600℃で1～30分焼成しても、誘電体と付着性の良い金属酸化物薄膜は形成出来ない。

【0011】しかし、現在のところ理論的解明には至っていないが、本発明の多価アルコール酢酸誘導体、例えば酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸

ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、モノ酢酸エチレングリコール、モノ酢酸ジエチレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテルアセトテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセトテート、などの内1種類以上を他の溶剤と併用あるいは単独で使用するにより、誘電体と付着性が良く、均一で透明な薄膜を形成することが出来る。それらの溶剤の用い方に制限は無く、有機酸金属塩を調製過程、或いはコーティング剤の調製過程で必要量を単に混合するのみで良い。

【0012】また本発明には有機酸金属塩1種又は2種以上混合して使用できるが、特にMg、Ba、Srの有機酸金属塩1種類、或いは2種以上と、Ca或いは稀土類金属の有機酸金属塩1種、或いは2種類以上を混合して使用したとき、Mg、Ba、Srを主体とした金属酸化物薄膜の物理強度を上げ、誘電体との付着性を良くすることが出来る。

【0013】本発明のコーティング剤に用いる有機酸金属塩を形成している有機酸の種類としては、生成した有機酸金属塩が有機溶剤に溶解するものであれば特に制限は無いが、例えばカブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、オクチル酸、セカノイック酸、ネオデカン酸、ネオヘプタン酸、ネオノナン酸、N-ヘプタノイック酸、ナフテン酸、トール油脂肪酸などを単独或いは2種類以上を併用して反応したものが望ましい。しかし炭素数6以下の有機酸例えば酢酸、プロピオン酸などを炭素数7以上のものに混合して用いたものも使用可能である。また平均炭素数が6以下の有機酸を出発原料にした金属塩は、溶剤に対する溶解性が劣るため単独で用いることは困難であるが、他の有機酸金属塩に溶解する範囲で使用しても差し支えない。

【0014】また本発明で用いる溶剤としては、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、モノ酢酸エチレングリコール、モノ酢酸ジエチレングリコール、モノ酢酸グリセロール、プロピレングリコールメチルエーテルアセトテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセトテートなどのような多価アルコール酢酸誘導体の他に、これらと併用するもので有機酸金属塩が溶解するものであれば特に制限はなく、キシレン、トルエン、イソプロピルアルコール、メチルイ

ソブチルケトン、酢酸ブチル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ミネラルスピリットなどの溶剤複数ものを併用することが好ましい。

【0015】また本発明に用いる有機物からなる添加剤は、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂などを増粘剤として用いることが望ましい。

【0016】本発明のコーティング剤を、スクリーン印刷用のペーストとする場合は、有機酸金属塩溶液にエチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂などの増粘剤を単独で必要量添加して溶解し、さらにジエチレングリコールモノブチルエーテル、テルビネオール、テキサノールなどの溶剤で印刷に適した粘度に調整する必要がある。スピンコーターやスプレー塗布する場合は、スクリーン印刷用ペーストを溶剤で希釈して用いることが可能であるが、特に増粘剤を用いる必要は無く、単に有機酸金属塩を溶剤で希釈するのみで差し支えない。また消泡剤やレベリング剤は必要に応じ用いることが可能である。

【0017】しかしいずれの塗布方法を採用する場合でもコーティング剤中の合計金属含有量が高い場合は、薄く均一に塗布することが困難なため、所望する透明で均一な金属酸化物薄膜を形成することが困難になる。また反対にコーティング剤中の合計金属含有量が低い場合には、均一な薄膜を形成可能であるが、一度に0.4～1.3μmの膜厚を得るためには塗布熱分解を数回繰り返さなければならない。したがってコーティング剤中の合計金属含有量は、溶剤や増粘剤などの量を調整して4.0重量%以下、好ましくは0.5～2.0重量%にする必要がある。

【0018】本発明の金属酸化物薄膜形成用コーティング剤の調製方法に特に制限は無く、有機酸金属塩溶液に、予め溶剤に増粘剤を溶解した液を添加して溶解し、希釈溶剤で粘度調整することが好ましい。

【0019】

【実施例】

（実施例1） Mg含有量2重量%のオクチル酸Mg溶液を、表1の溶剤を用い重量比で2倍に希釈し、スライドグラス（25mm×75×2）に流し塗りした後、室温で30分乾燥した後の状態と、450℃で5分間焼成した後の状態を目視で観察した。その結果溶剤として多価アルコールの酢酸誘導体を用いたNo. 12から18までのものは、0.2～0.7μmの透明な膜を形成した。No. 21は乾燥した後の状態は良好であったが、焼成後は均一な膜を形成しなかった。またその他のものは、均一な乾燥膜を形成しなかった。

【0020】

【表1】

溶 剤		溶液状態	塗布30分 後の状態	焼成後 の状態
Na 1	ジエチレングリコール	×白濁	×	—
Na 2	トリエチレングリコール	×白濁	×	—
Na 3	エチレングリコールモノブチルエーテル	○	×	—
Na 4	エチレングリコールモノエチルエーテル	○	×	—
Na 5	エチレングリコールモノプロピルエーテル	○	×	—
Na 6	エチレングリコールジブチルエーテル	○	×	—
Na 7	エチレングリコールモノエチルエーテル	○	×	—
Na 8	エチレングリコールモノプロピルエーテル	△	×	—
Na 9	ジエチレングリコールモノブチルエーテル	○	×	—
Na 10	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	○	×	—
Na 11	ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	△	×	—
Na 12	酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル	○	○	○-△
Na 13	酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル	○	○	○-△
Na 14	酢酸エチレングリコールモノプロピルエーテル	○	○	○
Na 15	酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル	○	○	○
Na 16	酢酸ジエチレングリコールモノプロピルエーテル	○	○	○
Na 17	酢酸ジエチレングリコール	○	○	○
Na 18	モノ酢酸グリセロール	○	○	○
Na 19	酢酸ブチル	○	×	—
Na 20	酢酸2エチルヘキシル	○	×	—
Na 21	MIBK	○	○	×

(評価基準)

溶液状態：○(透明)、△(微白濁)、×(白濁)

塗布30分後の状態：○(均一透明)、×(白濁又は膜を形成しない)

焼成後の状態：○(透明膜)、△(透明不均一膜)、×(膜を形成しない)

【0021】(実施例2) 表2に記載のアルカリ土類金属、及び稀土類金属の有機酸塩の金属含有量を、それぞれの溶剤で金属含有量を2重量%に調整したものを、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテルとキシレンを8:2(重量比)の割合で混合した溶剤で、金属含有量を1重量%に調整して試料溶液を調製した。その溶*

*液をスライドガラスに流し塗りし、70℃で5分乾燥後400℃で2分間焼成した。その結果、表2に記載のとおりガラスと付着性が良く、透明な薄膜を形成出来た。

【0022】

【表2】

有機酸金属塩		希釈溶剤の種類	溶液状態	塗布30分 後の状態	焼成後 の状態
Na 1	オクチル酸 Mg	BC/キシレン	○	○	○
Na 2	オクチル酸 Ca	BC/キシレン	○	○	○
Na 3	ネオデカン酸 Sr	キシレン	○	○	○
Na 4	ナフテン酸 Ba	キシレン	○	○	○
Na 5	オクチル酸 Gd	BC/キシレン	○	○	○
Na 6	オクチル酸 La	トルエン	○	○	○
Na 7	オクチル酸 Y	トルエン	○	○	○
Na 8	ナフテン酸 Sm	キシレン	○	○	○

(注1) BC: ジエチレングリコールモノブチルエーテル

(評価基準)

溶液状態：○(透明)、△(微白濁)、×(白濁)

塗布30分後の状態：○(均一透明)、×(白濁又は膜を形成しない)

焼成後の状態：○(透明膜)、△(透明不均一膜)、×(膜を形成しない)

【0023】(比較例) 表2のNo. 1~8をそれぞれの希釈溶剤で金属含有量を1重量%に調整したものに

ついて、同一条件で塗布乾燥したが、焼成前の段階で均一な膜を形成しなかった。

【0024】（実施例3） 実施例2と同一の有機酸金属塩を、それぞれの溶剤で金属含有量を2重量%に調整したものを表3の混合割合で混合した。その溶液をさらに酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテルとキシレンを8：2（重量比）混合した溶剤で、2倍（重量割

* 合）に希釈した液を試料溶液とし、実施例2と同じ条件で塗布焼成を行い、形成した膜の状態を調べた。その結果は、表3のとおりNo. 2～10はガラスとの付着性も良好な膜を形成したが、オクチル酸Mg単独のものは傷が付く易くガラスと付着性がやや劣っていた。

【0025】

【表3】

有機酸金属塩の種類		混合割合 (金属換算重量割合)	形成した膜 とガラスの 付着性
No. 1	オクチル酸Mg	Mg =100	△
No. 2	オクチル酸Mg/オクチル 酸Ca	Mg:Ca=90:10	○
No. 3	オクチル酸Sr/オクチル 酸Ca	Sr:Ca=90:10	○
No. 4	オクチル酸Ba/オクチル 酸Ca	Ba:Ca=90:10	○
No. 5	オクチル酸Mg/オクチル 酸Gd	Mg:Gd=95:5	○
No. 6	オクチル酸Sr/オクチル 酸 Y	Sr:Y=95:5	○
No. 7	オクチル酸Ba/オクチル 酸La	Ba:La=95:5	○
No. 8	オクチル酸Mg/オクチル 酸Ba/オクチル 酸Gd	Mg:Ba:Gd=45:45:10	○
No. 9	オクチル酸Sr/オクチル 酸Ba/オクチル 酸La	Sr:Ba:La=45:45:10	○
No.10	オクチル酸Ba/オクチル 酸Ca/オクチル 酸Sm	Ba:Ca:Sm=45:45:10	○

（評価基準）

焼成して形成した膜を冷却後、ガーゼで軽く擦った時の傷の付き易さを調べた。

- : 良好（傷が付かない）
 △ : やや不良（傷が付くやすい）
 × : 不良（膜が拭き取れる）

【0026】（実施例4） 表4の配合率でコーティング剤を調整し、エアスブレイ塗布を行い、70℃で15分間乾燥後420℃で5分間焼成し、冷却後光透過率と膜厚を調べた結果、光透過度が85～95%で、膜厚が※30

※ 0.1～1.3 μmの透明な薄膜を形成した。

【0027】

【表4】

オクチル酸Mg 2%液 (*1)	20.0g
エチルセルロース 10%液 (*2)	5.0g
BCA (*3)	7.5g
キシレン	7.5g
合 計	40.0g

(*1) Mgを2重量%含有した液。使用溶剤：ジエチレングリコールモノブチルエーテル対キシレン8：2（重量比）の混合溶剤。

(*2) ジエチレングリコールモノブチルエーテルにエチルセルロースを重量で10%溶解した液。

(*3) BCA：酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル。

【0028】

【発明の効果】従来、面放電反射型カラーPDPの誘電体の透明MgO保護膜は蒸着法で形成されているが、生産性が悪く経済的な問題がある。しかし本発明の金属酸化物薄膜形成用コーティング剤を、PDPの誘電体にス

クリーン印刷又はスブレイ塗布し、乾燥後、350～800℃で1～30分焼成することにより、膜厚が0.1～1.3 μmの透明な金属酸化物薄膜の形成が可能になった。そのことにより大幅な経済効果が期待出来る。